

IL RUOLO DEGLI INCHIOSTRI METALLO-GALLICI NEI PROCESSI DEGRADATIVI DI MANOSCRITTI CARTACEI

Rodorigo Giorgi*, David Chelazzi**, Piero Baglioni***

* Ricercatore, Università di Firenze, Dipartimento di Chimica e CSGI, via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino (FI), Tel. +39 0554573050, E-mail: giorgi@csgi.unifi.it

** Studente post-doc, Università di Firenze, Dipartimento di Chimica e CSGI, via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino (FI), Tel. +39 0554573049, E-mail: chelazzi@csgi.unifi.it

*** Professore ordinario di chimica-fisica, Università di Firenze, Dipartimento di Chimica e CSGI, via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino (FI), Tel. +39 0554573033, E-mail: baglioni@csgi.unifi.it

Abstract

Il degrado della cellulosa, promosso dalla presenza di ioni metallici costituenti gli inchiostri neri, rappresenta una seria minaccia per la conservazione dei documenti cartacei manoscritti. Questo contributo riporta i risultati sperimentali di uno studio teso ad individuare il ruolo che alcuni fattori giocano nella cinetica del processo degradativo. Il contenuto in rame (espresso come rapporto ponderale tra sale di rame e di ferro usato per la preparazione dell'inchiostro) ed il rapporto tra le quantità di *vetriolo* e l'acido tannico, sono stati variati nella preparazione di inchiostri per l'applicazione su campioni di carta a base di cellulosa pura. I campioni, sottoposti a cicli di invecchiamento accelerato, sono stati sottoposti ad indagini chimico-fisiche mediante misura del grado di polimerizzazione (DP), assorbimento di luce, microscopia elettronica (SEM) ed analisi delle temperature di pirolisi mediante termogravimetria differenziale (DTG).

L'indagine ha evidenziato comportamenti assai diversi in funzione dell'acidità del supporto e fornito preziose informazioni nell'ottica dello sviluppo e sperimentazione di sistemi capaci di inibire l'azione degradativa, di tipo ossidativo, promossa dagli ioni metallici.

Introduzione

Il problema del degrado promosso da inchiostri metallo-gallici interessa da diversi anni il mondo della ricerca scientifica [1-3]. E' esperienza condivisa che la degradazione catalizzata dalla presenza di ioni metallici sia progredita, in molti casi, in maniera talmente rilevante da compromettere la lettura dei manoscritti antichi [4,5]. Tra gli inchiostri, i ferro-gallici rivestono particolare interesse in quanto largamente utilizzati dal Medioevo fino al secolo scorso [6].

Questo studio nasce dalla considerazione di alcuni dati di fatto: *in primis*, il frequente utilizzo, nei documenti antichi, di inchiostri ferro-gallici "non ben bilanciati" dal punto di vista compositivo [7,8]. Pare evidente da un semplice esame delle antiche ricette, che in passato l'inchiostro veniva "caricato" con un eccesso di solfato di ferro (*vetriolo verde*). Questa usanza si era diffusa certamente allo scopo di migliorare il risultato estetico, per ottenere un inchiostro più scuro e coprente. E' noto invece che il pirogallato di ferro, composto stabile di colore nero, si ottiene ad un rapporto stechiometrico ben preciso tra ione ferro ed acido gallico (precursore del pirogallato) [9].

Un altro aspetto è stato bene evidenziato recentemente da alcuni studi che hanno mostrato con evidenza che documenti antichi sono stati realizzati utilizzando inchiostri che presentano percentuali non trascurabili di rame, potente catalizzatore del degrado auto-ossidativo della cellulosa [6,10,11]. A dispetto della rilevanza di tale risultato, il ruolo giocato dallo ione rame nel processo degradativo è poco studiato. La ricerca, infatti, di nuovi trattamenti per bloccare il fenomeno di corrosione della carta ad opera degli ioni metallici sono rivolti quasi esclusivamente al ferro [12,13], con l'eccezione di alcuni importanti casi [14].

La nostra ricerca si è svolta pertanto secondo due direttrici: in primo luogo valutare la cinetica del degrado promosso dallo ione ferro in funzione del rapporto sale di ferro/acido gallico usato per la preparazione dell'inchiostro stesso; in secondo luogo, si è cercato di valutare l'entità e le modalità della degradazione della cellulosa promossa da inchiostri contenenti quantità significative di sali di rame.

La sperimentazione si è articolata attraverso varie fasi. Inizialmente ha riguardato la preparazione di inchiostri ferro-gallici a contenuto variabile in solfato di ferro, partendo dal rapporto ponderale solfato di ferro/noce di galla che spesso si riscontra nelle antiche ricette (generalmente 1:1) e via via diminuendo la percentuale di ferro fino al rapporto di 1:7. Tra questi particolare interesse riveste l'inchiostro preparato con il rapporto ponderale 1:4, perchè corrispondente al rapporto stechiometrico solfato di ferro/noce di galla, ovvero alla quantità minima di ferro sufficiente a portare a completamento la reazione di formazione del precipitato nero che costituisce l'inchiostro. I campioni realizzati con rapporti ponderali 1:2, 1:3, 1:4, 1:7 non trovano riscontro nella realtà storica degli inchiostri, ma sono serviti per analizzare il comportamento del ferro e per verificare o smentire la necessità di "caricare" il colore come avveniva in passato. Successivamente sono stati preparati inchiostri misti

utilizzando solfato di ferro (vetriolo verde) e rame (vetriolo azzurro) mescolati in diversa proporzione, assicurando lo stesso numero di moli di ione metallico caratteristico di un inchiostro ferro/gallico classico avente rapporto ponderale 1 a 1. Per la preparazione degli inchiostri ci siamo ispirati alle indicazioni contenute nel trattato *De atramentis cuiuscumque generis* del 1619 di Caneparius Pietrus Maria. Gli inchiostri così preparati sono stati stesi a pennello su carta Zecchi, una carta piuttosto resistente e di semplice composizione, preparata secondo l'antica tradizione fiorentina, fatta da stracci di cotone di grammatura 160g/m² e con pH neutro.

I campioni sono stati poi sottoposti ad invecchiamento accelerato (sia termico che idrotermico) ed il loro stato monitorato a vari tempi di invecchiamento, utilizzando diverse tecniche di analisi sperimentale. Sono state effettuate misure viscosimetriche, allo scopo di determinare il grado di polimerizzazione della cellulosa (DP) e quindi il suo degrado nel tempo, oltre ad analisi termiche (DTG) per la determinazione della temperatura di pirolisi della cellulosa. Il monitoraggio dell'imbrunimento assunto dai campioni è avvenuto mediante spettrofotometria nel campo del visibile con sfera di integrazione.

Sezione sperimentale

Gli inchiostri sono stati preparati secondo la ricetta ivi riportata, cui è stata apportata una significativa variazione: *“Si mescolino per quattro giorni 4 libbre di vino bianco, un bicchiere di aceto fortissimo e 2 once di galla frantumata. Poi si cuociano al fuoco fino all'evaporazione di un quarto di essi. Dopo si colino e alla collatura si può aggiungere due once di gomma arabica tritata e mescolando bene bene si rimetta al fuoco e si aggiungano 3 once di vetriolo romano tritato mescolando continuamente con un bastoncino finché sia quasi freddo. Quindi si riponga in una coppetta di vetro che deve essere tenuta ben riparata dalla luce e dall'aria. Dopo che sia stato tempo bello per tre giorni completi si coli e si usi”*. Anziché 3 once di vetriolo, ne sono state utilizzate 2 così da avere un rapporto ponderale di 1:1 tra il sale di ferro e la noce di galla tritata. Il rapporto tra le quantità di noce di galla e solfato di ferro (vetriolo verde), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ è stato variato nel seguente modo:

campione 1:1 - rapporto ponderale sale di ferro/noce di galla 1:1

campione 1:2 - rapporto ponderale sale di ferro/noce di galla 1:2

campione 1:3 - rapporto ponderale sale di ferro/noce di galla 1:3

campione 1:4 - rapporto ponderale sale di ferro/noce di galla 1:4

campione 1:7 - rapporto ponderale sale di ferro/noce di galla 1:7

Gli inchiostri contenenti ione rame sono stati preparati assumendo lo stesso rapporto tra la quantità di sale del metallo e della noce di galla tritata (rapporto 1:1), ma modificando la composizione del sale variando la quantità di solfato di rame (vetriolo azzurro) rispetto al sale di ferro (espresso in percentuale), mantenendo lo stesso numero di moli complessive di ione metallico:

campione Cu 100% - 100% solfato di rame

campione Cu 90% - 90% solfato di rame, 10% solfato di ferro

campione Cu 50% - 50% solfato di rame, 50% solfato di ferro

campione Cu 10% - 10% solfato di rame, 90% solfato di ferro

campione Cu 0% (identico al “campione 1:1”)

Si noti che il campione indicato come Cu 0h è equivalente al campione indicato come 1:1 (ottenuto cioè usando il solo solfato di ferro). Le noci di galla sono state fornite da Zecchi - Colori Belle Arti Restauro, Firenze.

Gli inchiostri sono stati stesi a pennello su campioni di carta artigianale Zecchi, (Zecchi - Colori Belle Arti Restauro, Firenze) preparata a partire da stracci di cotone, di grammatura 160g/m² e con pH neutro. Tale carta è caricata con carbonato di calcio in modo tale da ottenere una buona resistenza e una riserva alcalina.

L'analisi termogravimetrica differenziale dei campioni di carta (DTG) è stata effettuata in condizioni dinamiche, non isoterme, utilizzando un apparecchio TA SDT Q600, con le seguenti condizioni sperimentali: intervallo di temperatura: 30-500°C; peso del campione: 1-2 mg; velocità di riscaldamento: 10°C/min; flusso N₂: 100 ml/min. L'errore sperimentale nella determinazione delle temperature nelle curve ottenute è di $\pm 1^\circ\text{C}$.

Il grado di polimerizzazione (DP) dei campioni di carta è stato valutato mediante misure di viscosimetria, tramite dissoluzione in CED al 50%, secondo la norma internazionale standard (ASTM 04 243 1999 [15]); si è utilizzata l'equazione empirica $\text{DP} = K[\eta]^\alpha$, dove η è la viscosità intrinseca, K vale 1.5 e α vale 1, per il calcolo del DP.

I campioni sono stati sottoposti a due diverse tipologie di invecchiamento artificiale. Per l'invecchiamento idrotermico i campioni sono stati inseriti in stufa a 90°C e per ottenere un'umidità relativa del 75-80% è stata utilizzata una soluzione satura di KCl. I campioni sono stati invecchiati per circa 30 giorni ed a intervalli di tempo regolari sono stati campionati e sottoposti ad analisi viscosimetrica per la determinazione del DP, analisi termiche differenziali (DTG) e spettrofotometria con sfera di integrazione nel visibile. Per l'invecchiamento termico i campioni sono stati collocati in una stufa a 90°C e umidità relativa del 30%.

Sul retro di piccoli frammenti di carte inchiostrate sono state eseguite delle misure di assorbimento di luce nel visibile usando uno spettrofotometro Lambda 35 della PerkinElmer, dotato di sfera di integrazione. I campioni, sottoposti ai cicli di invecchiamento artificiale sono stati esaminati nel range spettrale 500 e 800 nm, utilizzando come spettro di background (operazione di “auto-zero”) un campione di carta non inchiostata invecchiato per lo

stesso numero di ore. Così facendo è stato possibile evidenziare l'area sottesa alla curva di assorbimento e stimare la quantità di luce assorbita dal campione; quindi le curve ottenute sono risultate indicatrici del grado di imbrunimento della carta stessa.

Risultati sperimentali

L'analisi dei valori di DP (grado di polimerizzazione) della cellulosa, acquisiti a tempi diversi di invecchiamento artificiale (in tabella 1 sono riportati quelli relativi all'invecchiamento idrotermico) hanno evidenziato un sensibile decremento già a seguito della semplice apposizione dell'inchiostro, tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di sale di ferro utilizzato. Tale fenomeno è dovuto all'attacco acido conseguente alla formazione di acido solforico quale sottoprodotto della reazione di formazione del complesso nero, pirogallato di ferro [2-4]. Per effetto dell'invecchiamento il DP è decresciuto sensibilmente in tutti i campioni ad ottenere dopo 30 giorni di invecchiamento una variazione del 45% per il campione di carta senza inchiostro e del 40% per l'inchiostro di composizione 1:7, assumendo quale valore iniziale quello al tempo zero (la variazione è del 45% se si considera il DP della carta senza inchiostro). L'inchiostro di composizione "ordinaria" (rispettoso cioè delle indicazioni riportate nella ricetta) mostra un decremento del 58% che sale al 66% rispetto al DP della carta Zecchi tal quale. Il campione di composizione 1:4, cioè avente una composizione vicina al corretto rapporto stechiometrico, mostra una colorazione nera omogenea e coprente, con effetti sul DP dovuti all'invecchiamento ed alla presenza dell'inchiostro quasi identici a quelli riscontrati per l'inchiostro 1:7 (di qualità estetica molto inferiore) che risulta essere il meno aggressivo per la cellulosa della carta.

	0 h	74 h	151 h	348 h	657 h
bianco	949	875	750	679	513
1:1	786	606	549	511	327
1:2	862	675	632	598	463
1:3	862	735	693	647	489
1:4	852	780	733	656	528
1:7	872	741	673	595	521

Tabella 1. Grado di polimerizzazione di campioni trattati con inchiostri "a diverso contenuto di ferro" e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo idrotermico

	0 h	395 h	635 h
1:1	786	672	529
1:2	862	732	625
1:3	862	740	643
1:4	852	747	702
1:7	872	765	746

Tabella 2. Grado di polimerizzazione di campioni trattati con inchiostri "a diverso contenuto di ferro" e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo termico

	$\Delta DP/h$ idrotermico	$\Delta DP/h$ termico
bianco	0,664	-
1:1	0,699	0,405
1:2	0,607	0,373
1:3	0,568	0,345
1:4	0,463	0,236
1:7	0,473	0,198

Tabella 3. Tasso di variazione del DP per campioni trattati con inchiostri "a diverso contenuto di ferro" e sottoposti ad invecchiamento artificiale

L'invecchiamento di tipo termico si è rivelato meno dannoso per la cellulosa come ben evidenziato dai valori riportati in tabella 2. Particolarmente interessante il confronto tra il tasso di variazione del DP per ore di invecchiamento, dal quale appare evidente quanto sopra riportato; inoltre è necessario notare che l'attacco acido prodotto dall'inchiostro manifesta tutta la sua azione in tempi molto brevi, conducendo a depolimerizzazione per idrolisi acida (si osservano variazioni dall'8% al 17% passando dall'inchiostro 1:7 a quello 1:1), senza poi

ripercuotersi in maniera consistente nel corso dell'invecchiamento artificiale. Infatti, il tasso di variazione del DP risulta nettamente inferiore per le carte inchiostrate con basso contenuto di ferro rispetto alla carta non inchiostata (vedi tabella 3). I dati riportati in tabella 4 e 5 mostrano che la presenza di rame non pare modificare sensibilmente l'azione corrosiva dell'inchiostro. Si consideri che l'inchiostro di composizione Cu 0% è identico all'inchiostro ottenuto dal solo solfato di ferro (1:1) e che tutti gli inchiostri (con diverso tenore di ione rame) sono stati preparati nel rapporto ponderale 1:1 rispetto alla quantità di noce di galla. Sono da considerare pertanto tutti molto "aggressivi" in quanto non bilanciati rispetto al corretto rapporto stechiometrico. In sostanza non si apprezzano, almeno dal punto di vista del processo di depolimerizzazione, grandi differenze tra inchiostri ottenuti con solo sale di ferro e quelli ottenuti con solo sale di rame. Tale conclusione risulta suffragata anche dal confronto dei dati riportati nelle tabelle 3 e 6. Solo l'inchiostro costituito dal solo sale di rame (al 100%) mostra un tasso di variazione del DP sensibilmente più basso. Questo vale a prescindere dal tipo di invecchiamento artificiale cui sono stati sottoposti i campioni.

	0h	48h	151h	348h	657h
Cu 100%	706	600	559	437	369
Cu 90%	767	678	639	489	393
Cu 50%	791	727	587	489	393
Cu 10%	795	727	525	467	314
Cu 0%	784	730	606	518	327
Bianco	957	875	750	679	513

Tabella 4. Grado di polimerizzazione di campioni trattati con inchiostri "ferro/rame" e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo idrotermico

	0h	400h	700h
Cu 100%	706	669	576
Cu 50%	791	687	576
Cu 0%	784	672	560

Tabella 5. Grado di polimerizzazione di campioni trattati con inchiostri "ferro/rame" e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo termico

	$\Delta DP/h$ idrotermico	$\Delta DP/h$ termico
bianco	0,664	-
Cu 0%	0,696	0,320
Cu 10%	0,696	-
Cu 50%	0,606	0,307
Cu 90%	0,569	-
Cu 100%	0,513	0,186

Tabella 6. Tasso di variazione del DP per campioni trattati con inchiostri "ferro/rame" e sottoposti ad invecchiamento artificiale

L'analisi termogravimetrica (mediante DTG) ha consentito di determinare la temperatura di pirolisi della cellulosa dei campioni di carta inchiostata oggetto dello studio. Alcune ricerche in corso curate dagli aurori e solo in minima parte pubblicate [16] hanno evidenziato una correlazione tra le variazioni delle temperature di pirolisi e di grado di polimerizzazione per effetto di trattamenti chimici degradativi (per esempio per attacco acido con soluzioni di acido solforico). Anche in questo caso le misure sono state eseguite su microcampioni (1-2 mg) dopo l'apposizione dell'inchiostro sulla carta (tempo 0h in tabella) e ad intervalli di tempi regolari di invecchiamento artificiale. Le tabelle 7 e 8 evidenziano al tempo 0h delle variazioni piccole ma significative dovute verosimilmente anche in questo caso all'acido solforico sottoprodotto della reazione di formazione dell'inchiostro. Anche se il margine di errore sperimentale è attorno ad 1°C, le variazioni evidenziate da alcuni campioni, in particolare per gli inchiostri con rapporto ponderale 1:1 in ione metallo, paiono significative. Non si osservano variazioni importanti, invece, per effetto dell'invecchiamento. Unica eccezione per l'inchiostro di composizione 1:1 contenente solo ione ferro. Nonostante le differenze siano abbastanza piccole sembra vi possa essere un qualche influenza dovuta alla presenza di maggiori quantità di rame. Dopo circa 30 giorni di invecchiamento idrotermico il campione Cu 0% (quindi contenente ferro al 100%) mostra temperature più basse, indice di un più avanzato stato di degradazione.

	0 h	72 h	151 h	348 h	657 h
bianco	363 °C	365 °C	364 °C	364 °C	362 °C
1:1	355 °C	355 °C	355 °C	353 °C	351 °C
1:7	360 °C	360 °C	360 °C	361 °C	362 °C

Tabella 7. Temperatura di pirolisi della cellulosa di campioni trattati con inchiostri “a diverso contenuto di ferro” e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo idrotermico

	0h	48h	151h	348h	657h
Bianco	363 °C	365 °C	364 °C	364 °C	362 °C
Cu 100%	358 °C	356 °C	355 °C	356 °C	360 °C
Cu 90%	358 °C	354 °C	355 °C	357 °C	359 °C
Cu 50%	356 °C	354 °C	355 °C	357 °C	359 °C
Cu 10%	355 °C	355 °C	356 °C	357 °C	354 °C
Cu 0%	355 °C	355 °C	355 °C	353 °C	352 °C

Tabella 8. Temperatura di pirolisi della cellulosa di campioni trattati con inchiostri “ferro/rame” e sottoposti ad invecchiamento artificiale di tipo idrotermico

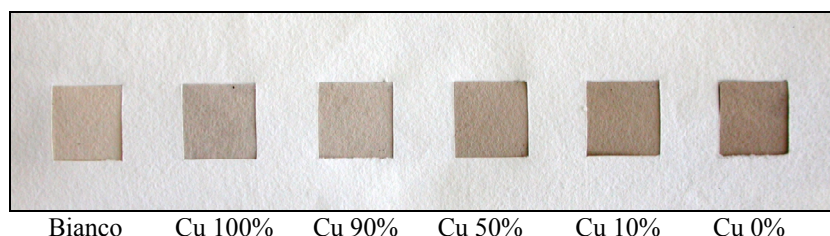


Figura 1. Verso delle carte inchiostrate invecchiate idrotermicamente a 657h

La figura 1 mostra, a tale proposito, che, a parità di tempo di invecchiamento, la carta osservata sul retro della stesura di inchiostro mostra un imbrunimento molto più pronunciato laddove è maggiore la quantità di ferro presente nella formulazione dell'inchiostro. L'imbrunimento si ritiene debba essere attribuito ad un maggiore avanzamento dei processi ossidativi riguardanti la cellulosa, la cui natura sembra da ricondursi a meccanismi radicalici, originati da ferro nello stato di ossidazione II ed ossigeno, attraverso la reazione di Fenton [17].

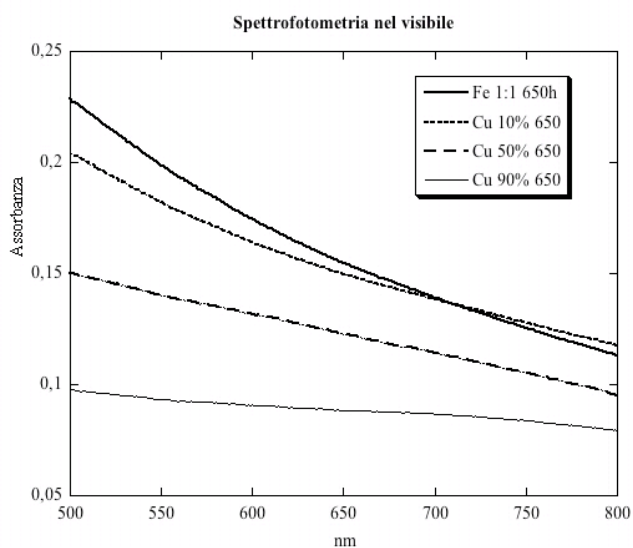


Figura 2. Verso delle carte inchiostrate invecchiate idrotermicamente a 657h

Mediante spettrofotometria nel visibile con sfera di integrazione è stato possibile ottenere una stima semiquantitativa del livello di imbrunimento della carta. Le analisi sono state eseguite direttamente sul singolo foglietto (dimensioni 2 cm x 2 cm) posto a contatto della sfera. Assumendo come background (auto-zero) lo spettro della carta non inchiostrata (che pure mostra un tenue imbrunimento) è stato possibile evidenziare la buona linearità tra la quantità di luce assorbita nell'intervallo spettrale esaminato ed il contenuto di ione ferro nella formulazione dell'inchiostro. Risulta oltremodo interessante quanto evidenziato in figura 3.

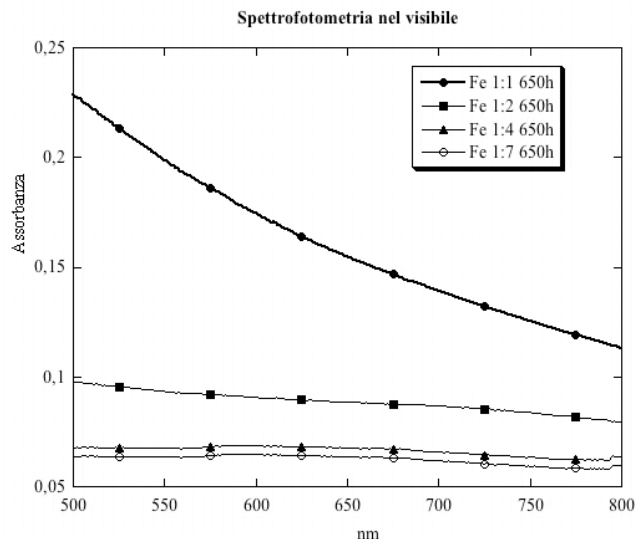


Figura 3. Verso delle carte inchiostrate invecchiate idrotermicamente a 657h

Solo il campione di composizione 1:1 e solo in piccola parte quello di composizione 1:2 mostrano assorbimento di luce e quindi cospicua colorazione. Gli inchiostri di composizione 1:3 e 1:4 (rappresentativi di inchiostri meglio bilanciati stechiometricamente e quindi senza ioni ferro in eccesso) non evidenziano apprezzabili assorbimenti. Considerando che lo spettro di questi inchiostri (sul fronte del foglio) risulta assai buono come omogeneità del colore, intensità e potere coprente anche dopo l'invecchiamento si deduce che tale inchiostri sarebbero stati assolutamente da preferire.

Conclusioni

La presenza di ioni rame negli inchiostri non deve essere sottovalutata perché la depolimerizzazione della cellulosa procede per effetto dell'invecchiamento artificiale con una velocità non molto diversa da quanto accade per inchiostri contenenti solo ione ferro. Pare altresì evidente che metalli diversi contribuiscano al degrado complessivo del manufatto secondo meccanismi verosimilmente diversi. Il cospicuo imbrunimento del retro dei fogli inchiostri, favorito dalla presenza di elevate quantità di ione ferro, ne sono una importante esemplificazione. La necessità di bloccare l'azione degradativa di ioni liberi in eccesso, non legati cioè a formare pirogallato, è stata ulteriormente evidenziata. Tale azione risulta essere una minaccia molto grave per la preservazione del documento cartaceo. Si consideri peraltro che gli inchiostri preparati sono stati stesi su una carta spessa e caricata con carbonato di calcio ad ottenere un pH neutro e quindi una carta molto resistente all'attacco chimico. Ciononostante sono stati riprodotti le comuni patologie che si riscontrano sui documenti più degradati in appena 30 giorni di invecchiamento artificiale.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare Claire Galea e Marta Silvestrini per il fondamentale contributo nella fase di esecuzione degli esperimenti e Pierandrea Lo Nostro per l'assistenza nelle misure. Per il contributo finanziario si ringrazia il Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, CSGI, Firenze.

BIBLIOGRAFIA

1. InkCor- Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper, Contract No. EVK4-CT-2001-00049; Ink Cor - Stabilization of iron gall ink containing paper; <http://www.infosrvr.nuk.uni-lj.si/jana/Inkcor/index.htm> (ultimo accesso giugno 2007)

2. Daniels Vincent, "*The chemistry of Iron Gall ink*", in Proceedings of The Iron-gall Meeting" 4-5-September 2000, The University of Northumbria, Newcastle upon Tyne, p. 31-36.
3. Kolar Jana, "*Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose*", Restaurator, 1997, p. 163-176.
4. Banik Gerhard, "*Decay caused by Iron-gall Inks*", in Proceedings of The European Workshop on Iron-gall Ink Corrosion, Museum Boijmans van Beuningen and Netherlands Institute for Cultural Heritage, Rotterdam and Amsterdam, 1997, p. 21-26
5. Wächter Otto, "*Die Tückischen metallischen Tinten*", Maltechnik - Restauro, vol 4., 1987, p. 19.
6. Zerdoun-Bat-Yehouda Monique, "*Les Encres Noir du Moyen Age*", Editions du CNRS, Paris, 1983.
7. Banik Gerhard, "*Decay Caused by Iron-gall Inks*", in Proceedings of The Workshop on Iron-gall Ink Corrosion, Rotterdam, June 16 and 17, 1997, p. 22.
8. Neevel G. Johan, Mensch T. J. Cornelis, "*The behaviour of iron and sulphuric acid during iron-gall ink corrosion*", in Proceedings of The 14th Triennial Meeting of ICOM, Lione 29 agosto - 3 settembre 1999, vol. 2, p. 528-533.
9. Krekel Christoph, "*Chemische Struktur historischer Eisengallustinten*", in Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Stuttgart, 1999, p. 25-36.
10. Calvini Paolo, Gorassini Andrea, "*The Degrading Action of Iron and Copper on Paper. A FT-IR-Deconvolution Analysis*", Restaurator, 2002, p. 205-221.
11. Kolar Jana, Strlic Matija, Budnar Milos, Malesic Jasna, Selih Vid Simon, Sminic Jure, "*Stabilisation of corrosive Iron Gall inks*", Chim. Slov. 2003, 50, p.735-770.
12. Neevel G. Johan, "*Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron-gall Inks*", Restaurator, vol. 16, n. 3, 1995, p. 143-160.
13. Strlic Matija, Kolar Jana, Pihlar Boris, "*Some preventive cellulose antioxidants studied by an aromatic hydroxylation assay*", Polymer Degradation and Stability, 2001, 72, 535-539.
14. Kolar Jana, Strlic Matija, "*Stabilisation of Alkaline Cellulose with Halides and Pseudo-Halides*", Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, G. Baudin, J. Fellegi, G. Gellerstedt, S. Katuscak, I. Pikulik, J. Paris, (Ed.), Slovak University of technology, Bratislava, 2003, p. 422-423.
15. AA.VV., Cellulosa in soluzioni diluite-Determinazione dell'indice della viscosità limite-metodo che usa una soluzione di cupriletildiammina (CED), Carta Unitex, norma UNI 8282, 1982
16. Chelazzi David, Giorgi Rodorico, Baglioni Piero, "*Nanotechnologies for the conservation of waterlogged wood: the Vasa case studies*", in Proceedings of The Heritage, Weathering and Conservation conference (HWC-2006); edited by R.Fort, M.Alvarez de Buergo, M.Gomez-Heras & C.Vazquez-Calvo, Taylor & Francis/A.A.Balkema Publishers, London, 2006, p. 797-802.
17. Fenton Henry John Horstman, "*On a new reaction of tartaric acid*", Chemical News 1876, 190, p. 33.